

發明專利說明書

200532376

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93140070

603F7/038

※申請日期：93 年 12 月 22 日

※IPC 分類：

一、發明名稱：

(中) 感光性樹脂組成物及使用該組成物形成圖型之方法
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 東京應化工業股份有限公司
(英) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.
代表人：(中) 1. 中村洋一
(英) 1. NAKAMURA, YOICHI
地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地
(英)
國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 前田浩輝
(英) MAEDA, HIROKI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 高橋亨
(英) TAKAHASHI, TORU
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 勝又直也
(英) KATSUMATA, NAOYA
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

發明專利說明書

200532376

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93140070

603F7/038

※申請日期：93 年 12 月 22 日

※IPC 分類：

一、發明名稱：

(中) 感光性樹脂組成物及使用該組成物形成圖型之方法
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 東京應化工業股份有限公司
(英) TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.

代表人：(中) 1. 中村洋一
(英) 1. NAKAMURA, YOICHI

地 址：(中) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地
(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 前田浩輝
(英) MAEDA, HIROKI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 高橋亨
(英) TAKAHASHI, TORU
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 勝又直也
(英) KATSUMATA, NAOYA
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

200532376

755501

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.日本 ; 2004/03/26 ; 2004-093624 ☒有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於，藉由使用光微影術技術之樹脂圖型形成使得微小樹脂成形為可行之感光性樹脂組成物及圖型形成方法，進而詳言之，係關於 $10\mu\text{m}$ 次序 (order) 之微細樹脂圖型為可行之高感度，高解像性之感光性樹脂組成物及使用該樹脂組成物之圖型形成方法。

【先前技術】

近年隨著，電子零件領域之小型化，可使微細樹脂成形為可行之「數 $10\mu\text{m}$ ～數 $100\mu\text{m}$ 之樹脂圖型」以高長寬比形成之光阻為所期望。

但是，含有酚醛清漆樹脂與為光酸產生劑之重氮萘醌之習知感光性樹脂組成物，要提供小至數 $100\mu\text{m}$ 厚度之高長寬比之輪廓有其困難。此係重氮萘醌型之光酸產生劑，在曝光所使用之近紫外區域具有高吸收，與厚膜上部在底部輻射線之曝光強度有大幅差異，所得之樹脂圖型之輪廓會成為錐狀，或有歪曲。

相對於此，對於含有環氧基樹脂與酸產生劑之感光性樹脂組成物加以檢討，使具有高長寬比圖型輪廓可實現之光阻被提案出。

此種光阻方面，則有例如，環氧基官能性酚醛清漆樹脂與，三芳香基鎔鹽等陽離子生成光引發劑 (photo initiator) 與，可與環氧基官能基反應之稀釋劑所成，完

(2)

全硬化，難以剝離之光硬化性組成物（專利文獻 1）或，多官能性雙酚 A 甲醯酚醛清漆樹脂與為酸產生劑之三苯基鑒六氟銻酸鹽與溶劑環戊酮所成，可形成厚膜之光硬化性組成物（專利文獻 2）之報告。

一方面，酸產生劑除了重氮蔡醌型酸產生劑以外，為提供光學造形用高感度樹脂組成物，則有各種各樣的酸產生劑被開發。可例舉例如，芳香族鑒陽離子聚合引發劑。此種以酸產生劑為改良因素之感光性樹脂組成物方面，具體言之，則有含有陽離子聚合性有機化合物與能源線感受性陽離子聚合引發劑之樹脂組成物（專利文獻 3）等被提案。

專利文獻 1：日本特公平 7-78628 號公報

專利文獻 2：美國特許第 6391523 號公報

專利文獻 3：日本特開平 9-268205 號公報

發明之揭示

發明欲解決之課題

但是，在使用酚醛清漆樹脂等多官能環氧基樹脂之習知感光性樹脂組成物，因含有三苯基鑒六氟銻酸鹽等陽離子引發劑之感度低，故含有大量引發劑者為必要，因此會有無法使掩罩圖型忠實地再現於樹脂圖型之問題點。

本發明係鑑於，前述習知之情事而完成者，其課題在於提供高解像性，亦即，加熱硬化時之體積收縮為小，可形成具有高長寬比輪廓之圖型，且高感度之感光性樹脂組

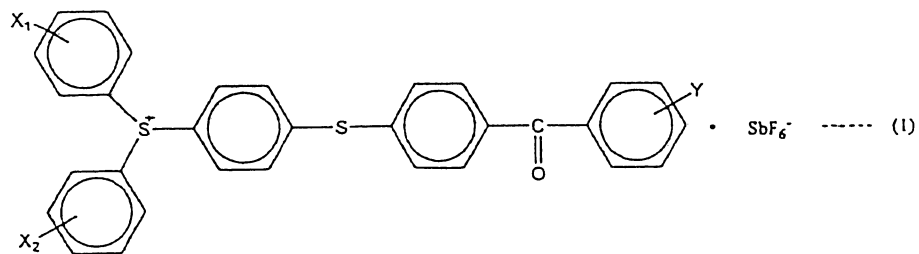
(3)

成物與，使用此樹脂組成物之形成圖型之方法。

解決課題之手段

本發明人等，為解決前述課題，就感光性樹脂組成物中有關高感度化，高解像度化，經戮力，實驗，一再檢討之結果，發現使多官能環氧基樹脂與特定之酸產生劑予以組合，來調製感光性樹脂組成物，使用此感光性樹脂組成物，來形成樹脂圖型時，可在高感度，形成使加熱硬化時之體積收縮為小，長寬比高之輪廓之樹脂圖型。

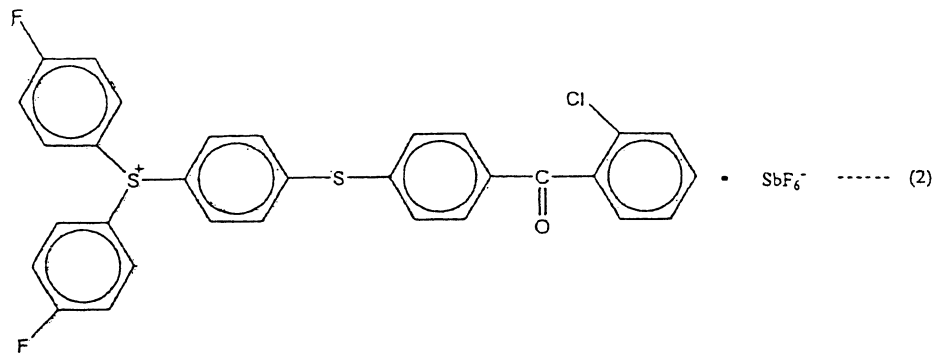
本發明，前述真知灼見而完成者，與本發明有關之感光性樹脂組成物，係以含有多官能環氧基樹脂與，下述一般式（1）所示之陽離子聚合引發劑為其特徵者。



在一般式（1）中， X_1 及 X_2 表示氫原子、鹵原子、氧原子或可含有鹵原子之烴基、有取代基可鍵結之烷氧基，可互為相同或相異。 Y 表示氫原子、鹵原子、氧原子或可含有鹵原子之烴基，或者可鍵結取代基之烷氧基。

前述多官能環氧基樹脂，所期望為多官能雙酚 A 酚醛清漆型環氧基樹脂，且前述陽離子聚合引發劑，可期望為下述化學式（2）所示之化合物。

(4)



，其他添加劑係，進而可含有高分子直鏈 2 官能環氧基樹脂。又，亦可含有萘酚型增感劑（intensifier）。溶劑係可含有 γ -丁內酯，亦可含有氧雜環丁烷衍生物及環氧基衍生物。

又，本發明之感光性樹脂組成物層合物，係感光性樹脂組成物所得之感光性樹脂組成物層之至少單面，較佳為兩面為以保護膜保護所成為其特徵。將感光性樹脂組成物層之至少單面以保護膜保護，而可使感光性樹脂組成物層合物，成為例如，輥狀等而保存。

亦即，本發明之感光性樹脂組成物，其使用形態，係可使感光性樹脂組成物所得之感光性樹脂組成物層之單面或兩面以樹脂薄膜（保護膜）保護之薄膜狀（感光性樹脂組成物層合物）。而且，在要形成圖型之部分將前述樹脂薄膜（保護膜）剝離並黏貼，其後，經由圖型曝光，顯影，加熱處理，可形成硬化樹脂圖型。

前述樹脂薄膜（保護膜）方面，係將感光性樹脂組成物層之一方之面之樹脂薄膜（保護膜）作為聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜之情形，另一面之樹脂薄膜（保護膜）係以選自聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜，聚丙烯薄膜，及聚乙烯

(5)

薄膜之中之任一種為佳。

又，與本發明相關之圖型形成方法，係將前述感光性樹脂組成物在所望之支持體上層合，乾燥後，將前述感光性樹脂組物層於所定之圖型曝光，使曝光後之樹脂組成物顯影，將所得之樹脂圖型予以加熱處理，以獲得所定形狀之硬化樹脂圖型為其特徵。

在與本發明有關之圖型形成方法中，將感光性樹脂組成物層合於所望之支持體上之方法方面，即使將成為前述薄膜狀之感光性樹脂組成物層合物予以貼合亦可，使感光性樹脂組成物溶液塗布，使其乾燥進行亦可。

發明之效果

根據與本發明有關之感光性樹脂組成物及圖型形成方法，在高感度，可形成加熱硬化時之體積收縮小，具有高長寬比之輪廓之樹脂圖型。結果可獲得可形成尺寸安定性之良好的微小樹脂成形之效果。

【發明內容】

實施發明之最佳型態

以下，關於本發明之實施形態予以說明。

本發明係含有多官能環氧基樹脂與，前述一般式（1）所示陽離子聚合引發劑所成之感光性樹脂組成物。藉由前述多官能環氧基樹脂與陽離子聚合引發劑之組合，可形成，高感度，加熱硬化時之體積收縮小，具有高長寬比之

(6)

輪廓之樹脂圖型。在該等之組合方面，可有各種可能但其中，尤以，8官能雙酚A酚醛清漆型環氧基樹脂（日本環氧基樹脂公司製，商品名：「（epikote157S70）」）與，前述化學式（2）所示之化合物4-〔4-（2-氯苯醯基）苯基硫代〕苯基雙（4-氟苯基）鑒六氟鎂酸鹽（旭電化工業公司製，商品名：「Adeka optomerSP-172」）之組合，在將所得之效果予以考慮之情形，為最佳。

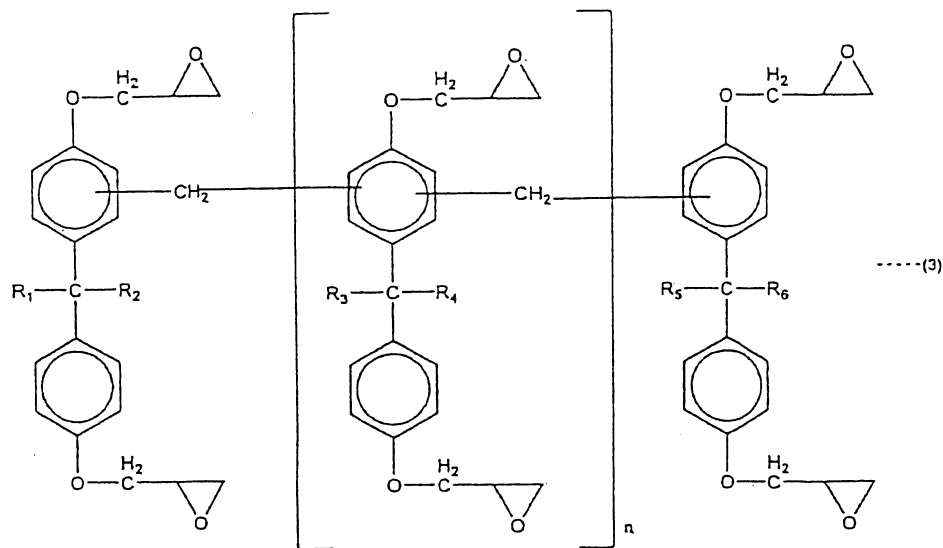
前述陽離子聚合引發劑，因由輻射線之照射所致陽離子之發生效率高，故含比較少量則佳。前述陽離子聚合引發劑與前述多官能環氧基樹脂組合，可使感光性樹脂組成物之感度大幅提高。又，前述陽離子聚合引發劑，可使前述多官能環氧基樹脂，尤其是前述多官能雙酚A酚醛清漆型環氧基樹脂之分子內之環氧基更有效率的攻擊進行聚合，之具有特有的相性之故，故可推測具有前述優異效果。進而，藉由此組合，感光性樹脂組成物層之加熱硬化時具有體積收縮可減少之效果。因此，使用本發明之感光性樹脂組成物時，具有高長寬比之輪廓，不僅具有高感度，亦可形成加熱硬化時之體積收縮少的樹脂圖型。結果，所望之樹脂成形可於高尺寸安定性下實現。

本發明中多官能環氧基樹脂方面，要形成厚膜之圖型則使充足之環氧基含於一分子中之環氧基樹脂的話，並無特別限定。本發明所使用之多官能環氧基樹脂方面，可例舉例如，苯酚・酚醛清漆型環氧基樹脂，鄰甲酚酚醛清漆型環氧基樹脂，三苯基型酚醛清漆型環氧基樹脂，雙酚A

(7)

酚醛清漆型環氧基樹脂等。該等化合物中以多官能雙酚 A 酚醛清漆型環氧基樹脂為佳，又，此之官能性以 5 官能以上為佳，8 官能雙酚 A 酚醛清漆型環氧基樹脂（日本環氧基樹脂公司製，商品名「epikote157S70」）或平均 6.4 官能雙酚 A 酚醛清漆型環氧基樹脂（大日本油墨化學工業公司製，商品名：「epicloneN-885」）特佳。

前述多官能雙酚 A 酚醛清漆型環氧基樹脂以下述一般式（3）所示之樹脂為佳。



前述一般式（3）所示之雙酚 A 酚醛清漆型環氧基樹脂之環氧基，可予雙酚 A 型環氧基樹脂或雙酚 A 酚醛清漆型環氧基樹脂聚合之聚合物亦可。前述一般式（3）中之 $R_1 \sim R_6$ 可為，各自獨立之 H 或 CH_3 。 n 為表示重覆單元之 0 以上之整數。

前述多官能性環氧基樹脂之軟化溫度，在常溫若為固形則並無特別限定。

在形成乾薄膜光阻之情形，若於常溫（約 40°C ）左右

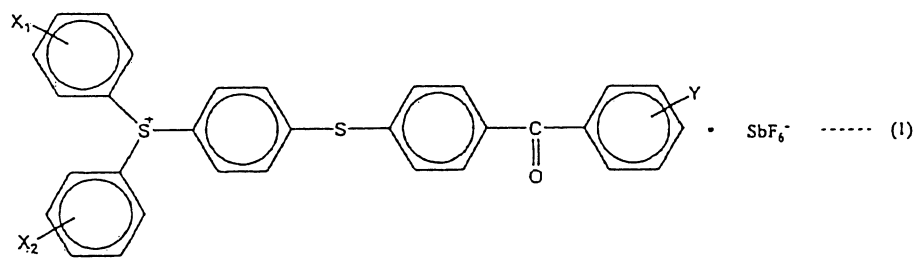
(8)

軟化時並不佳，必須藉由層合時之加熱予以軟化。由此點，前述多官能性環氧基樹脂之軟化溫度，以 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 為佳， $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 更佳。

前述多官能性環氧基樹脂之前述感光性樹脂組成物中之組成比，在過高之情形，於基板予以塗膜時，因感度過低無法耐用。相反地，在組成比過低之情形，硬化之塗膜變脆，並不佳。由此點而言，前述組成比以 $80 \sim 99.9\%$ 為佳，以 $92 \sim 99.4\%$ 更佳。

本發明中陽離子聚合引發劑，受到紫外線，遠紫外線，KrF，ArF 等之準分子雷射，X 線，及電子線等輻射線之照射使陽離子發生，其陽離子為可成為聚合引發劑之化合物。

前述陽離子聚合引發劑，以下述一般式 (1) 所示之化合物為佳。



前述一般式 (1) 中， X_1 及 X_2 為氫原子、鹵原子、氧原子或可含有鹵原子之烴基、或者可有取代基鍵結之烷氧基，可互為相同或相異。又，此 X_1 及 X_2 ，在該等中以鹵原子為佳，在鹵原子中，以氟原子更佳。

前述一般式 (1) 中，Y 係氫原子、鹵原子、氧原子或可含有鹵原子之烴基、或者可有取代基鍵結之烷氧基。

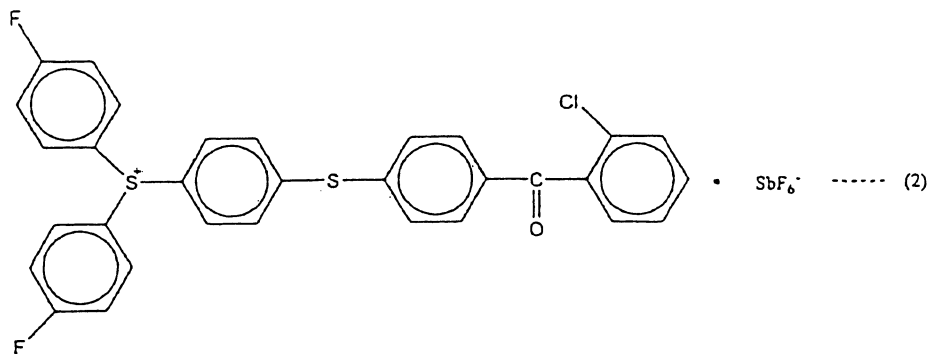
(9)

此 Y，在該等中以鹵原子為佳，鹵原子中，以氟原子更佳。

前述陽離子聚合引發劑方面，可例舉例如，4-（4-苯醯基苯基硫代）苯基二苯基鎔六氟銻酸鹽・4-（4-苯醯基苯基硫代）苯基雙（4-羥基乙基氧苯基）鎔六氟銻酸鹽，4-（4-苯醯基苯基硫代）苯基雙（4-氟苯基）鎔六氟銻酸鹽，4-（4-苯醯基苯基硫代）苯基雙（4-氯苯基）鎔六氟銻酸鹽，4-〔4-（2-氯苯醯基）苯基硫代〕苯基雙（4-氟苯基）鎔六氟銻酸鹽，4-〔4-（3-氯苯甲醯）苯基硫代〕苯基雙（4-氟苯基）鎔六氟銻酸鹽，4-（4-苯醯基苯基硫代）苯基雙（4-甲基苯基）鎔六氟銻酸鹽，4-（4-苯醯基苯基硫代）苯基雙（4-羥基乙基苯基）鎔六氟銻酸鹽，4-〔4-（4-羥基乙基氧苯醯基）苯基硫代〕苯基雙（4-氟苯基）鎔六氟銻酸鹽，4-〔4-（4-羥基乙基氧苯醯基）苯基硫代〕苯基二苯基鎔六氟銻酸鹽，4-〔4-（4-羥基乙基氧苯醯基）苯基硫代〕苯基雙（4-羥基乙基氧苯基）鎔六氟銻酸鹽，4-（4-苯醯基苯基硫代）苯基雙（4-甲氧基乙氧基苯基）鎔六氟銻酸鹽，4-〔4-（3-甲氧基苯醯基）苯基硫代〕苯基二苯基鎔六氟銻酸鹽，4-〔4-（3-甲氧基羰苯醯基）苯基硫代〕苯基二苯基鎔六氟銻酸鹽，4-〔4-（2-羥基甲基苯醯基）苯基硫代〕苯基二苯基鎔六氟銻酸鹽，4-〔4-（4-甲基苯醯基）苯基硫代〕苯基雙（4-氟苯基）鎔六氟銻酸鹽，4-〔4-（4-甲氧基苯醯基）苯基硫代〕苯基雙（4-氟苯基）鎔六氟銻酸鹽，4-〔4-（4-氟苯醯基）苯基硫代〕苯基雙（4-氟苯基

(10)

）鑒六氟銻酸鹽，4- { 4- (2-甲氧基羰苯醯基) 苯基硫代 } 苯基雙 (4-氟苯基) 鑒六氟銻酸鹽。在該等化合物中，以 4- (4-苯醯基苯基硫代) 苯基二苯基鑒六氟銻酸鹽，4- (4-苯醯基苯基硫代) 苯基雙 (4-羥基乙基氧苯基) 鑒六氟銻酸鹽，4- (4-苯醯基苯基硫代) 苯基雙 (4-氟苯基) 鑒六氟銻酸鹽，4- (4-苯醯基苯基硫代) 苯基雙 (4-氯苯基) 鑒六氟銻酸鹽，4- { 4- (3-氯苯醯基) 苯基硫代 } 苯基雙 (4-氟苯基) 鑒六氟銻酸鹽更佳，下述化學式 (2) 所示之 4- { 4- (2-氯苯醯基) 苯基硫代 } 苯基雙 (4-氟苯基) 鑒六氟銻酸鹽 (旭電化工業公司製，商品名：「Adeka optomerSP-172」) 最佳。



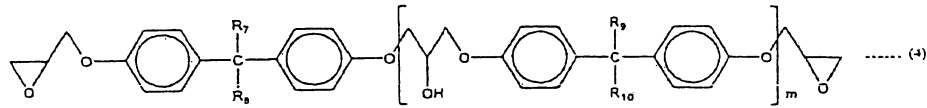
前述陽離子聚合引發劑之前述感光性樹脂組成物中之組成比為過高之情形，會使得前述樹脂組成物之顯影困難，並不佳。相反地，在組成比過低之情形，因前述樹脂組成物之輻射線曝光所致之硬化時間變長，並不佳。在考慮該等時，前述組成比以 0.1 ~ 10% 為佳，以 0.5 ~ 5% 更佳。

在前述感光性樹脂組成物，進而為改善成膜性，則可含有高分子直鏈 2 官能環氧基樹脂。

前述高分子直鏈 2 官能環氧基樹脂，以下述一般式 (

(11)

4) 所示之樹脂為佳。



前述一般式 (4) 中之 $R_7 \sim R_{10}$ ，係各自獨立之 H 或 CH_3 。m 表示重覆單元數 0 以上之整數。

在前述高分子直鏈 2 官能環氧基樹脂方面，並無特別限定，以雙酚 A 型環氧基或雙酚 F 型環氧基可聚合者，以重量平均分子量 2000~7000 之物為佳，重量平均分子量 3000~5000 之物更佳。在不足重量平均分子量 2000 時則無法改善成膜性，在比重平均分子量 7000 更大之情形則與多官能環氧基樹脂並不相溶。具體言之以雙酚 A 型環氧基樹脂（日本環氧基樹脂公司製，商品名：「epikote1009」，重量平均分子量 3750）特佳。此外，重量平均分子量，可以凝膠滲透色譜法來測定。

在前述感光性樹脂組成物，進而可含有萘酚型增感劑。在感度高之情形，在掩罩與光阻面之間若有間隙 (gap) 時，曝光之結果，所得樹脂圖型之尺寸與掩罩尺寸比較會產生寬厚顯像。此寬厚顯像，可藉由含有萘酚型增感劑，在不使感度降低下可抑制之。如此添加萘酚型增感劑，因可抑制相對於掩罩圖型尺寸之光阻圖型尺寸之誤差，故佳。

前述萘酚型增感劑方面，可例舉例如，1-萘酚， β -萘酚， α -萘酚甲基醚， α -萘酚乙基醚。若對於該等中使前述

(12)

光阻之寬廣抑制感度不致降低之效果之點予以考慮時，最佳者，則為 1-萘酚。

在前述萘酚型增感劑之前述感光性樹脂組成物中之組成比過高之情形，則會成為反錐形形狀線寬會過細之點而言並不佳。在將此予以考慮時，前述組成比，以 0～10% 為佳，以 0.1～3% 更佳。

前述感光性樹脂組成物，進而可含有溶劑。藉由溶劑之含有，可提高感光性樹脂組成物之感度。此種溶劑方面，可例舉例如，丙二醇單甲基醚乙酸酯（以下，稱為「PGMEA」，甲基異丁基酮（以下，稱為「MIBK」，乙酸丁酯，甲基戊基酮（2-庚酮），乙酸乙酯，及甲基乙基酮（以下，稱為「MEK」等）。

前述溶劑中，在液體光阻之情形，予以反應，就以擷取光阻之點而言，以 γ -丁內酯為佳。在乾薄膜光阻之情形，由與基材薄膜之濕潤性及表面張力之點而言，以 PGMEA，MIBK，乙酸丁酯，MEK 為佳。

前述感光性樹脂組成物，進而可含有氧雜環丁烷衍生物及環氧基衍生物。在形成乾薄膜光阻之情形，可含有氧雜環丁烷（oxetane）衍生物或環氧基衍生物，在不降低感光性樹脂組成物硬化後之物性下，可提高硬化前感光性樹脂組成物之柔軟性。此種氧雜環丁烷衍生物方面並無特別限定，具體言之，可例舉例如，3-乙基-3-羥基甲基氧雜環丁烷，1,4-雙〔〔（3-乙基-3-氧雜環丁烷基）甲氧基〕甲基〕苯，二〔1-乙基（3-氧雜環丁烷基）〕甲基醚等。

(13)

又，此種環氧基衍生物方面，可例舉重量平均分子量 7000 以下，較佳為 2000 以下，更佳為 1000 以下之雙酚 A 型環氧基樹脂，雙酚 F 型環氧基樹脂等。具體言之，可例舉雙酚 A 型環氧基樹脂（日本環氧基樹脂公司製，商品名：「epikote828」，重量平均分子量 380）。此外，重量平均分子量，係由凝膠滲透色譜法來測定。

本發明之感光性樹脂組成物，進而依所期望可添加含有具有混和性之添加物，例如改良圖型性能用之加成樹脂，可塑劑，安定劑，著色劑，界面活性劑等慣用之物。

本發明之感光性樹脂組成物之使用形態方面，可塗佈溶液，作為硬化膜使用，藉由樹脂薄膜（保護膜）在由感光性樹脂組成物所得之感光性樹脂組成物層之至少單面，較佳為兩面予以保護之乾燥薄膜（感光性樹脂組成物層合物）被形成，在圖型曝光前於所望之支持體上予以黏貼之方式亦可。前述樹脂薄膜（保護膜）係自感光性樹脂組成物所得感光性樹脂組成物層之一方之面使用乙烯聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜之情形，在另一面所用之保護膜方面，則以聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜，聚丙烯薄膜，及聚乙烯薄膜之任一種聚合物狀薄膜為佳。

如前述，使感光性樹脂組成物作為薄膜（感光性樹脂組成物層合物）供給時，可將對支持體上之塗布，及乾燥之步驟予以省略，使用更為簡便之本發明感光性樹脂組成物之圖型形成為可行。

將本發明感光性樹脂組成物溶解於溶劑，使其使用旋

(14)

轉塗布器等，在所望之支持體，例如矽晶圓等之基板上塗布，乾燥，使感光性樹脂組成物層形成後，將此樹脂組成物層以輻射線予以圖型曝光，曝光後，以顯影液顯影處理。藉由此等方式，可在掩罩圖型以忠實良好的樹脂圖型，並不依存於使用之支持體，而可形成。所得之樹脂圖型予以加熱處理，可獲得所定形狀之硬化樹脂圖型。

又，將本發明之感光性樹脂組成物成形成乾燥薄膜（感光性樹脂組成物層合物）狀，自前述乾燥薄膜（感光性樹脂組成物層合物）將保護膜除去，在所望之支持體上黏貼，將所得感光性樹脂組成物層以輻射線予以圖型曝光，以顯影液顯影處理時，在掩罩圖型上忠實且良好的樹脂圖型，並不依存於使用之支持體，而可形成。藉此，例如可實現在噴墨記錄磁頭等電子裝置之成形為必要的微小樹脂成形之具有優異尺寸安定性。所得之樹脂圖型予以加熱處理，可獲得所定形狀之硬化樹脂圖型。

【實施方式】

實施例

以下，係說明本發明之實施例，但該等實施例，僅為恰當說明本發明之例示，並非用以限定本發明者。

[感光性樹脂組成物]

（實施例 1～6，比較例 1～5）

根據下述表 1 記載之組成（單位係質量份），可獲得

(15)

多官能環氧基樹脂，引發劑，及其他成分予以混合之感光性組成物。

此外，表 1 中之 A-1,2，B-1～4，C，D-1,2，E-1,2，F，G 係表示以下之物質。

(A-1)：多官能雙酚 A 酚醛清漆型環氧基樹脂（商品名：「epikote15 7S70」，日本環氧基樹脂公司製）

(A-2)：多官能雙酚 A 酚醛清漆型環氧基樹脂（商品名：「epiclone N-885」，大日本油墨化學工業公司製）

(B-1)：陽離子聚合引發劑（商品名：「Adeka optomer SP-172」，旭電化工業公司製）

(B-2)：4-苯基硫代苯基二苯基鑾六氟銻酸鹽

(B-3)：4，4-雙二（β 羥基乙氧基）苯基鑾基〕苯基硫化物（sulfide）-雙-六氟銻酸鹽（商品名：「Adeka optomer SP-170」，旭電化工業公司製）

(B-4)：碘鎗 PF6 氟系引發劑（商品名：「WPI-003」，和光公司製）

(C)：高分子 2 官能環氧基樹脂（商品名：「epikote1009」，日本環氧基樹脂公司製）

(D-1)：增感劑 1-萘酚

(D-2)：增感劑二丁基蒽

(E-1)：溶劑 γ-丁內酯

(E-2)：溶劑 MIBK

(F) 二氧雜環丁烷衍生物 1,4-雙{〔（3-乙基-3-氧雜

(16)

環丁烷基) 甲氧基) 甲基 } 苯

(G) : 均平劑 (商品名 : 「 Pendat M 」 , Dow Corning 公司製)

[感光性樹脂組成物之圖型化]

(實施例 1 ~ 4 , 比較例 1 ~ 5)

將所得感光性樹脂組成物在矽晶圓上以旋轉塗布器塗布後，乾燥之，獲得具有 $30\mu\text{m}$ 膜厚之感光性樹脂組成物層。將此感光性樹脂組成物層藉由熱板在 60°C 於 5 分鐘及 90°C ，5 分鐘預烘焙。其後，使用平行光對準曝光器（掩罩對準曝光器（mask aligner），佳能公司製）進行圖型曝光（鄰近效應 proximity，GHI 線），藉由熱板在 90°C 進行 5 分鐘曝光後加熱（PEB），藉由使用 PGMEA 浸漬法來進行 4 分鐘顯影處理。接著，使顯影後之樹脂圖型以每一基板，使用烤爐，於 200°C 進行 1 小時，曝光後烘焙，獲得基板上硬化之樹脂圖型。

[感光性樹脂組成物之圖型化]

(實施例 5 ~ 6)

將所得感光性樹脂組成物在附有膜厚 $38\mu\text{m}$ 離型劑之乙烯聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）薄膜（支持膜，帝人公司製）上予以均勻塗布，藉由溫風對流乾燥機在 65°C 以 5 分鐘及 80°C 以 5 分鐘乾燥。其後，在曝光面上以附有膜厚 $25\mu\text{m}$ 離型劑之 PET（保護膜）予以層合，形成具有

(17)

30 μm 膜厚之感光性樹脂組成物層的乾薄膜光阻（以下，稱為「DFR」）。

將此 DFR 之保護膜予以剝離，在輥溫度 80℃，空氣壓力 2 kg/cm²，速度 0.5 m/min 於矽晶圓上予以層合，並層合感光性樹脂組成物層。在此感光性樹脂組成物層，使用平行光對準曝光器（掩罩對準曝光器：佳能公司製）進行圖型曝光（鄰近效應，GHI 線）。其後，藉由熱板在 90℃ 進行 5 分鐘 PEB，藉由使用 PGMEA 之浸漬法進行 4 分鐘顯影處理。接著，使用烤爐在 200℃ 進行 1 小時曝光後烘焙，在基板上獲得硬化之樹脂圖型。

[感光性樹脂組成物之評價]

在顯影後，於必要曝光量中進行下述評價。結果如下述表 1 所示。

此外，在表 1 中，曝光量係表示必要曝光量，細線密接係指在所形成之光阻圖型中表示密接之最細圖型寬線寬（透過線寬 6 μm 之掩罩予以曝光情形之平均線寬）。關於此細線密接，係僅進行實施例 1～2 之評價。又，所謂曝光後烘焙所致之熱收縮（%）係指圖型形成後之曝光後烘焙所致熱收縮之比率予以求得者。

[表 1]

	配合成分	實施例						比較例				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
多官能 環氧樹脂	A-1	100	100	-	80	100	90	100	100	100	100	100
	A-2	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
引發劑	B-1	3	3	3	3	3	3	-	-	-	-	-
	B-2	-	-	-	-	-	-	3	20	-	-	-
	B-3	-	-	-	-	-	-	-	-	3	3	3
	B-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3
高分子環氧樹脂	C	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-
增感劑	D-1	-	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-
	D-2	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	1
溶劑	E-1	50	50	50	50	-	-	50	50	50	50	50
	E-2	-	-	-	-	50	50	-	-	-	-	-
其他	F	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	G	-	-	-	-	1	1	-	-	-	-	-
曝光量 (mJ)		300	300	300	300	300	300	600	300	600	500	500
細線密接 (μm)		4	4	4	4	4	4	10	6	10	6	6
線寬 (μm)		8	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
曝光後烘焙所致 熱收縮 (%)		不足 1	不足 1	不足 1	不足 1	不足 1	不足 1	6	6	不足 1	不足 1	8

由表 1 可知，實施例 1～6，均為良好結果。又，在實施例 2，被認定由於 1-萘酚之添加，在不降低感度下，可抑制光阻尺寸之寬廣。一方面，在比較例，必要曝光量，細線密接，熱收縮之至少二個值與實施例比較為大。

由表 1 之結果可確認，可獲得多官能環氧基樹脂與陽離子聚合引發劑之組合，而其他組合所無法得到，在高感度，加熱硬化時體積收縮小，高長寬比的輪廓 (profile) 之樹脂圖型。又，感度高時，在掩罩與光阻面之間具有間隙予以曝光時，光阻圖型尺寸與掩罩尺寸比較會有過於寬廣之傾向，但由於萘酚型增感劑之添加，在不降低感度下，可抑制此寬廣顯影。

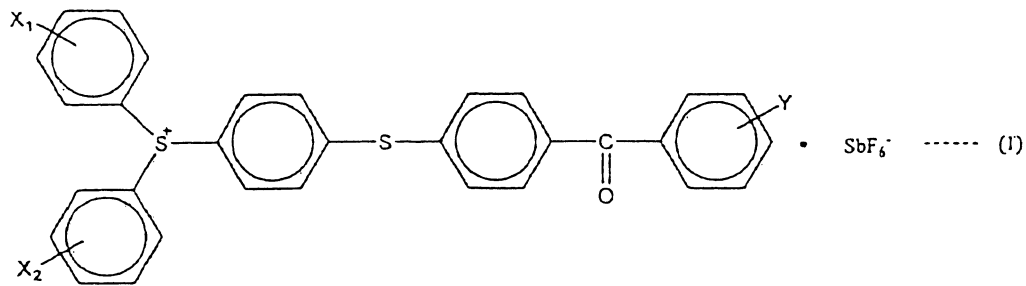
產業上之利用可能性

如上述，與本發明有關之感光性樹脂組成物，對具有高長寬比之輪廓的樹脂圖型之形成為有用，尤其是，在微細尺寸之電子裝置等中適於尺寸安定性高的樹脂成形。

五、中文發明摘要

發明之名稱：感光性樹脂組成物及使用該組成物形成圖型之方法

一種感光性樹脂組成物，其特徵為含有，多官能環氧基樹脂與，下述一般式（1）



（式中， X_1 及 X_2 表示，氫原子、鹵原子、氧原子或可含有鹵原子之烴基、或者可有取代基鍵結之烷氧基，可互為相同或相異， Y 係氫原子、鹵原子、氧原子或可含有鹵原子之烴基、或者有取代基鍵結之烷氧基）所示之陽離子聚合引發劑之感光性樹脂組成物，作為圖型形成組成物使用者。

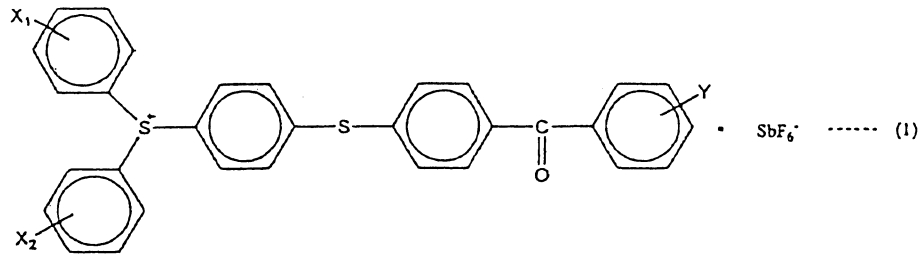
六、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

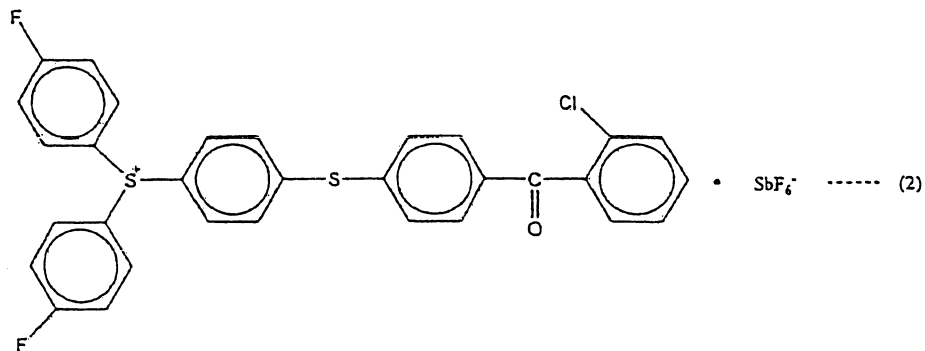
十、申請專利範圍

1. 一種感光性樹脂組成物，其特徵為含有，多官能環氧基樹脂與，下述一般式（1）



（式中， X_1 及 X_2 表示氫原子、鹵原子、氧原子或可含有鹵原子之烴基，或者可有取代基鍵結之烷氧基，可互為相同或相異， Y 係氫原子、鹵原子、氧原子或可含有鹵原子之烴基、或者有取代基鍵結之烷氧基）所示之陽離子聚合引發劑者。

2. 如申請專利範圍第 1 項記載之感光性樹脂組成物，其中，前述多官能環氧基樹脂係多官能雙酚 A 酚醛清漆型環氧基樹脂，且前述陽離子聚合引發劑，係以下述化學式（2）



所示之化合物。

3. 如申請專利範圍第 1 項記載之感光性樹脂組成物，

(2)

其進而含有高分子直鏈 2 官能環氧基樹脂。

4.如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂組成物，其進而含有萘酚型增感劑者。

5.如申請專利範圍第 1 項記載之感光性樹脂組成物，其進而含有 γ -丁內酯。

6.一種感光性樹脂組成物層合物，其特徵為，自如申請專利範圍第 1 項記載之感光性樹脂組成物所得感光性樹脂組成物層之至少單面係以保護膜保護者。

7.一種圖型形成方法，其特徵為，將如申請專利範圍第 1 項記載之感光性樹脂組成物塗佈於所望之支持體上，乾燥後，將前述感光性樹脂組成物層於所定之圖型曝光，將曝光後之樹脂組成物層予以顯影，將所得樹脂圖型予以加熱處理，以獲得所定形狀之硬化樹脂圖型者。

8.一種圖型形成方法，其為將如申請專利範圍第 6 項記載之感光性樹脂組成物層合物之保護膜除去，將所得感光性樹脂組成物層，黏貼於所望之支持體上，將前述感光性樹脂組成物層曝光於所定之圖型，使曝光後之感光性樹脂組成物層顯影，將所得樹脂圖型予以加熱處理，以獲得所定形狀之硬化樹脂圖型者。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

